

## PRODUCTION OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET POWDER

Patent Number: JP10114519

Publication date: 1998-05-06

Inventor(s): YANAGIYA TAKAKIMI; YAGI HIDEKI; IMAGAWA MORITERU

Applicant(s): KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent:  JP10114519

Application Number: JP19960244058 19960826

Priority Number(s):

IPC Classification: C01F17/00; C04B35/44

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce yttrium aluminum garnet powder excellent in uniformity and sinterability and giving a transparent sintered compact without using a sintering aid.

**SOLUTION:** An acidic aq. soln. contg. Y and Al ions is prep'd., sulfate ions are incorporated into the soln. at a concn. 0.1-2.0 times the total concn. of the Y and Al ions and urea is added at a concn.  $\geq 10$  times the total concn. of the Y and Al ions and  $\geq 12$  times the concn. of the sulfate ions. The urea is then hydrolyzed at 70-100 deg.C to precipitate a precursor of YAG. This precipitate is repeatedly washed until the concn. of irrelevant anions is reduced to  $\leq 2,000$  ppm and it is dried and calcined to produce the objective YAG powder as starting material capable of giving a dense uniform YAG sintered compact excellent in transparency without using a sintering aid such as silica.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114519

(43) 公開日 平成10年(1998)5月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 F 17/00  
C 0 4 B 35/44

識別記号

F I  
C 0 1 F 17/00  
C 0 4 B 35/44

B

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-244058  
(22) 出願日 平成8年(1996)8月26日  
(31) 優先権主張番号 特願平8-238489  
(32) 優先日 平8(1996)8月20日  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 390036722  
神島化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目2番7号  
(72) 発明者 柳谷 高公  
大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島  
化学工業株式会社内  
(72) 発明者 八木 秀喜  
大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島  
化学工業株式会社内  
(72) 発明者 今川 盛輝  
大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島  
化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 塩入 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 イットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 YイオンとA1イオンとを含む酸性水溶液に、YイオンとA1イオンとの合計濃度の0.1~2.0倍の濃度の硫酸イオンを含有させ、YイオンとA1イオンとの合計濃度の10倍以上でかつ硫酸イオン濃度の1.2倍以上の尿素を添加し、70~100°Cで尿素を加水分解してYAG前駆体を沈殿させる。沈殿の洗浄を繰り返し、沈殿中の無関係陰イオン濃度を2000ppm以下に低下させた後に乾燥・仮焼して、YAG原料粉末とする。

【効果】 シリカ等の焼結助剤無しで、緻密で均一かつ透光性に優れたYAG焼結体を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イットリウムイオンとアルミニウムイオンとを含む酸性水溶液を尿素で中和して沈殿を生成させ、得られた沈殿を仮焼してイットリウムアルミニウムガーネット微粉末を製造する方法において、

前記の酸性水溶液に、イットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計量に対して、モル比で0.1～2.0倍量の硫酸イオンを含有させ、

金属イオン濃度の10倍以上かつ硫酸イオン濃度の12倍以上の濃度に尿素を添加し、70℃～100℃で尿素を加水分解することにより沈殿を生成させ、

沈殿を冷却した後に、沈殿中の無関係陰イオン濃度が2000wtppm以下となるまで洗浄し、

この後沈殿を乾燥し、次いで仮焼することを特徴とする、イットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法。

【請求項2】沈殿中の無関係陰イオン濃度が1500wtppm以下となるまで洗浄することを特徴とする、請求項1のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法。

【請求項3】洗浄と済過を6回以上行い、沈殿中の無関係陰イオン濃度を1000wtppm以下とすることを特徴とする、請求項2のイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の利用分野】本発明は、イットリウムアルミニウムガーネット ( $Y_3Al_5O_{12}$ : YAG) 粉末の製造方法に関する。本発明で製造したYAG粉末はYAG焼結体の原料となり、例えばサファイア代替窓材、ボンディングキャビラリー、レーザー発振子、放電ランプ用エンベロープ、装飾品等の製造に用いる。

## 【0002】

【従来技術】透光性YAGセラミックスの製造方法としては、これまでにホットプレスによるもの(米国特許: 3767,745)や、酸化物微粉末のボールミル混合・CIP成形による直接焼結法(特開平3-218963号)が開示されている。ホットプレス法は、装置が高価なうえ量産性に乏しく、またセラミックスの最大の特徴の一つである複雑形状品の製造が困難であるという欠点を有する。酸化物微粉末混合法では透光性の良い焼結体が得られるメリットはあるが、反応性を増すと共に、混合時の比重差に基づくイットリアとアルミナの分離を抑制するため、イットリアの超微粉体を用いている。このためイットリアとアルミナを別々に製造する必要があるうえ、超微粉体を用いるため成形密度が低い。成形密度が低いため、焼結時の収縮が大きく、寸法精度が要求される用途には適用が困難である。さらに量産法として押し出し成形や射出成形を適用した場合、成形圧力が高くなりニーダーやスクリューの摩耗による汚染が増加

し、良質のセラミックスが得られない。

【0003】また単一相YAG微粉末の製造方法としては、これまでにゾルゲル法や水酸化物沈殿法等が報告されているが、透光性焼結体が得られる程度の焼結性は有していない。これは前駆体沈殿粒子がゲル状の微細なものであるため、乾燥凝集による仮焼時の粒子同士の焼き付きや粒成長が著しく、一次粒子の分散性が低下するためである。この点を改善した例として、硫酸塩の直接分解法(特開昭59-207555号)や硫酸添加尿素法(特開平2-92817号)が開示されている。しかしながら硫酸塩の直接分解法では、分解生成する亜硫酸ガスによる大気汚染の問題が深刻であり、また回収処理するとしてもそのコストは膨大なものとなる。さらに硫酸根を大量に含むため、その分解焼成温度を高くせざるを得ず、一次粒子の成長が著しく、マグネシアやシリカからなる焼結助剤なしでは良好な透光性焼結体が得られない。同様に、硫酸添加尿素法によって得られる粉末も焼結活性に乏しく、焼結助剤としてシリカの添加を必要としていた。

【0004】焼結助剤として用いられるマグネシアは、透光性アルミナの焼結助剤としてよく知られているように、焼成中における蒸発が著しく焼結体表面と内部との組織が不均一になると共に、蒸発したマグネシアによる焼結炉の汚染が著しいという欠点を有する。また、シリカでは適正添加量の制御が非常に困難で、適正值を外れた場合、粒界相が生じたり、三重点に異相( $Y_2Si_2O_7$ 等)が生成したりする。これらの問題は、均一性や焼結活性の乏しい粉末を、焼結助剤を用いて緻密化するために生じるものである。

## 【0005】

【発明の課題】本発明の課題は、焼結助剤を用いることなく透光性焼結体が得られる、均一性並びに焼結性に優れたイットリウムアルミニウムガーネット粉末の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【発明の構成】本発明は、イットリウムイオンとアルミニウムイオンとを含む酸性水溶液を尿素で中和して沈殿を生成させ、得られた沈殿を仮焼してイットリウムアルミニウムガーネット微粉末を製造する方法において、前記の酸性水溶液に、イットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計量に対して、モル比で0.1～2.0倍量の硫酸イオンを含有させ、金属イオン濃度の10倍以上かつ硫酸イオン濃度の12倍以上の濃度に尿素を添加し、70℃～100℃で尿素を加水分解することにより沈殿を生成させ、沈殿を冷却した後に、沈殿中の無関係陰イオン濃度が2000wtppm以下となるまで洗浄し、この後沈殿を乾燥し、次いで仮焼することを特徴とする。

【0007】好ましくは沈殿中の無関係陰イオン濃度が1500wtppm以下となるまで洗浄し、より好まし

くは洗浄と沪過の、繰り返しの回数を6回以上として、沈澱中の無関係陰イオン濃度が1000wt ppm以下となるまで洗浄する。またこの明細書では陰イオン濃度はwt ppm単位で示すものとし、無関係陰イオンはYイオンやA<sub>1</sub>イオンのカウンターイオンの硝酸イオンや塩素イオン等を意味するものとする。洗浄は原則として水洗で、これ以外に水-メタノールや水-エタノール等を用いて良く、無関係陰イオンを溶解する溶媒を用いるもので有れば良い。

#### 【0008】

【発明の作用と効果】発明者は前記課題を解決するため、特開平2-92817号に開示されている硫酸添加尿素法の改良を進め、仮焼により一次粒子となる前駆体の粒子状沈澱に着目した。そして1個1個の沈澱粒子に含まれるイットリウムとアルミニウムとの比率をYAG組成の3:5に近づけると共に、仮焼時の二次粒子成長を抑制し、結果として仮焼後に単分散に近い粒子を得る方法を見い出した。

【0009】本発明の特徴はイットリウムイオンとアルミニウムイオンとを含む酸性水溶液を尿素で中和して沈澱を生成させ、得られた沈澱を仮焼してイットリウムアルミニウムガーネット微粉末を製造する方法において、前記の酸性水溶液にはイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計量に対するモル比で0.1~2.0倍量の硫酸イオンを含有させ、金属イオン濃度の10倍以上でかつ硫酸イオン濃度の12倍以上の濃度で尿素を添加する。この溶液を70°C~100°Cに加熱して尿素の加水分解を進めることにより沈澱を生成させた後に冷却し、沈澱中の無関係陰イオン濃度が2000wt ppm以下、より好ましくは1500wt ppm以下、さらに好ましくは1000wt ppm以下となるまで十分に洗浄し、乾燥、仮焼する。この製造方法では、組成並びに粒子径が均一で、二次粒子径が小さく、单分散粒子に近いYAG微粉末が得られる。この微粉末はYAG焼結体の原料となる。

【0010】ここで尿素濃度を金属イオン濃度の10倍以上とするのは、沈澱粒子の粒度分布を鋭くするためである。これよりも尿素濃度が少ないと沈澱生成が遅く、沈澱初期に生じた沈澱と後期に生じた沈澱とで粒径の違いが大きくなる。このため、仮焼後の成形体の均一性、特にポア分布の均一性が低下する。また尿素濃度を硫酸イオン濃度の12倍以上とするのは、粒子状沈澱1個1個に含まれるイットリウムとアルミニウムの比率をYAG組成の3:5に近づけるためである。沈澱生成のメカニズムは、まずアルミニウム塩の沈澱が生成し、次いでこのアルミニウム塩の沈澱を被覆するようにイットリウム塩の沈澱が生成する。ここで尿素濃度が硫酸イオン濃度の12倍未満では、イットリウム沈澱中に含まれる硫酸量が極端に増加し、アルミニウム塩を被覆せずに单独で存在するイットリウム塩の沈澱が生成する。この結

果、仮焼後の成形体中にイットリアの高濃度部分がランダムに生じて均一な焼結が起こらなくなり、最終的に緻密な焼結体が得られなくなる。尿素濃度には特に上限はないが、多ければそれだけ効果があがるというものではなく、不経済なため適度に使用するのがよい。

【0011】沈澱中の無関係陰イオンとしては、アルミニウムイオンやイットリウムイオンのカウンターイオンとして溶液中に導入した塩素イオンや硝酸イオン等が挙げられ、硫酸イオンは含まない。これらの無関係陰イオンの量が粒子状沈澱に対して2000wt ppmを超えると、仮焼時に粒子同士の焼き付き、二次粒子成長が促進され、焼結性が低下する。なぜ二次粒子成長が促進されるのかは定かでないが、無関係陰イオンによって高温においての仮焼時に液相が生じたり、粒子表面での物質移動即ち表面拡散が促進されるためであろう。2000wt ppm以下でこれらの影響は減少し、1500wt ppm以下でさらに減少し、1000wt ppm以下できわめて小さくなる。無関係陰イオンは仮焼や焼結に必要のないものであり、さらに好ましくは100wt ppm以下、最も好ましくは10wt ppmまで洗浄して除く。

【0012】本発明のYAG粉末を用いれば、シリカやマグネシア等の焼結助剤を添加することなく、直線光透過率の良好なYAG焼結体を製造できる。本発明では、焼結助剤を添加しないためY<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の異相や粒界相の生成がなく、また焼結過程での助剤の蒸発による焼結体の表面と内部との微細構造の違いがなく、均一な組織の焼結体が得られる。以下に実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0013】

##### 【実施例】

#### 【0014】

【実施例1】硝酸イットリウム水溶液と硝酸アルミニウム水溶液とをYAG組成となるように混合し、水を加えて、YAG換算で0.008mol/LITTERの酸性水溶液25LITTERとした。これにモル比で金属イオンの合計濃度の14.5倍量の尿素並びに1.2倍量の硫酸（濃硫酸として添加）をそれぞれ添加し、90°Cに加熱して攪拌下6時間反応させた。反応後35°Cまで冷却し、沪過と水洗のサイクルを6回繰り返した後に150°Cで12時間乾燥した。得られた沈澱中の硝酸イオン濃度は960wt ppmであった。

【0015】この沈澱を1200°Cで空気雰囲気で3時間仮焼することにより、TEMないしSEMで観察したところ平均一次粒子径0.2μm、平均二次粒子径0.3μmのYAG焼結体原料の微粉末が得られた。得られたYAG原料粉末2gを、直径20mmの金型を用いて100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で一次成形した後、1.5T<sub>0</sub>n/cm<sup>2</sup>の圧力でCIP成形し、1700°Cの温度にて3時間真空焼結した。焼結体の比重は、アルキメデス

法による比重測定で、 $4.55\text{ g/cm}^3$ であり、理論密度に達していた。この焼結体は透光感を有しており、両面を鏡面研磨した後の状態で、 $1.5\text{ mm}$ の試料厚みにおける波長 $600\text{ nm}$ での光直線透過率は $73.8\%$ であった。

【0016】前記の結果より、焼結助剤を添加することなくして硫酸添加尿素法により、透光性に優れたYAG焼結体の製造が可能であることが明らかとなった。

#### 【0017】

表1 陰イオン濃度と焼結体透過率

洗浄回数	硝酸イオン (wtppm)	二次粒径 (μm)	焼結密度 (g/cm <sup>2</sup> )	直線透過率	
				(%) *	
比較例1	1	5400	2.0	4.41	0
比較例2	2	3800	1.0	4.50	1
比較例3	3	2360	0.6	4.55	5
実施例2	4	1940	0.4	4.55	53.1
実施例3	5	1200	0.3	4.55	72.4
実施例4	6	960	0.3	4.55	73.8

\* 直線透過率の測定波長は $600\text{ nm}$ 。

【0019】表1から、沈澱中の硝酸イオン濃度が焼結体の透過率に大きな影響を及ぼすことが明らかで、硝酸イオンの影響は沈澱の洗浄を繰り返すことにより減少する。表1の比較例3と実施例2との対比から明らかのように、硝酸イオン濃度が $2000\text{ wtppm}$ 以下で透過率は著しく増加する。なお硝酸アルミニウムと硝酸イットリウムに変えて塩化物塩を用いた場合にも同様の結果が得られ、直線透過率を高めるためのキーポイントは沈澱中の無関係陰イオン濃度、即ち硝酸イオンや塩素イオン濃度を $2000\text{ wtppm}$ 以下にすることで、より好ましくは $1500\text{ wtppm}$ 以下とし、これは5回以上の洗浄と沪過の繰り返しに対応し、最も好ましくは $100\text{ wtppm}$ 以下とし、これは6回以上の洗浄と沪過の繰り返しに対応する。

#### 【0020】

【実施例5～9】塩化イットリウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液をYAG組成となるように混合し、水を加えて、YAG換算で $0.0007\text{ mol/LITER}$ の酸性水溶液 $2.5\text{ LITER}$ とした。これに尿素並びに硫酸アンモニウムを種々の濃度で添加し、 $100^\circ\text{C}$ に加熱して攪拌下2時間反応させた。反応後、 $35^\circ\text{C}$ まで冷却し、沪過と水洗とを7回繰り返した後に $150^\circ\text{C}$ で12時間乾燥した。

【0021】得られた沈澱を $1100^\circ\text{C}$ で3時間空気雰囲気で仮焼後に、実施例1と同様に成形し、 $1650^\circ\text{C}$ で20時間真空中にて焼結した。焼結体の密度や光直線透過率を測定した。反応時の硫酸イオン濃度や尿素の影

【実施例2～4】YAG原料粉末の調製操作は実施例1と同様にして行い、沈澱の洗浄を繰り返し沈澱に含まれる硝酸イオン濃度を変化させた。この場合の、硝酸イオン濃度と $1200^\circ\text{C}$ 仮焼後の二次粒子径、並びに $170^\circ\text{C}$ 真空焼結後の焼結体の密度と透過率とを表1に示す。

#### 【0018】

#### 【表1】

影響を、表2（実施例）と表3（比較例）に示す。なお沈澱中の無関係陰イオン濃度（7回洗浄後乾燥前）は、実施例では何れも $500\text{ wtppm}$ 以下であった。

【0022】表2から明らかなように、高い直線透過率が得られるのは、硫酸イオン濃度とYとA1の合計イオン濃度の比が $1.0 \sim 1.8$ に限られ、この範囲を一般化して、硫酸イオン濃度をYとA1の合計イオン濃度の $1.0 \sim 2.0$ 倍とした。例えば表3の硫酸イオン濃度/（Y+A1濃度）が $0.2 \sim 0.6$ の試料（比較例4～8）では、何れも不透光な焼結体しか得られなかった。

【0023】次に尿素濃度がYイオンとA1イオンの合計濃度の10倍未満（表3の比較例9, 11, 12）では不透光な焼結体となる。のことから、尿素濃度はYイオンとA1イオンの合計濃度の10倍以上必要である。なお表2の実施例9では、尿素を大過剰に添加しても直線透過率の高い焼結体が得られたが、尿素を大過剰に添加することは無駄であり、特に好ましいものではない。尿素は硫酸の12倍以上の量が必要で、この比を10とした表3の比較例10, 13では、他の条件が好ましいにもかかわらず、不透光な焼結体しか得られなかった。尿素濃度が、1) YイオンとA1イオンの合計濃度の10倍以上、2) 硫酸濃度の12倍以上の2つの条件の内、一方しか充さない場合、不透光な焼結体しか得られなかった（表3の比較例10, 13）。従って尿素濃度は上記の2つの条件を充す必要がある。

#### 【0024】

#### 【表2】

実施例	尿素/(Y+A1) (モル比)	硫酸/(Y+A1) (モル比)	尿素/硫酸 (モル比)	焼結密度 (%)	直線透過率	
					(%)	*
実施例5	12.0	1.0	12.0	4.55	67.1	

実施例6	20.0	1.0	20.0	4.55	70.2
実施例7	18.0	1.5	12.0	4.55	68.5
実施例8	36.0	1.8	20.0	4.55	73.3
実施例9	200.0	1.5	133.0	4.55	72.1

\*直線透過率の測定波長は600nm.

【0025】

【表3】

表3 比較例

	尿素/(Y+Al) (モル比)	硫酸/(Y+Al) (モル比)	尿素/硫酸 (モル比)	焼結密度 (%)	直線透過率 (%) *
比較例4	2.0	0.2	10.0	4.45	0
比較例5	2.5	0.2	12.5	4.48	0
比較例6	4.0	0.2	20.0	4.51	0
比較例7	5.0	0.6	8.3	4.52	0
比較例8	7.5	0.6	12.5	4.51	0
比較例9	8.0	1.0	8.0	4.55	5
比較例10	10.0	1.0	10.0	4.55	3
比較例11	9.0	1.5	6.0	4.51	0
比較例12	9.0	1.8	5.0	4.51	0
比較例13	18.0	1.8	10.0	4.55	5

\*直線透過率の測定波長は600nm.